



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 628 627 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94108688.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C11D 17/00, C11D 3/20,
C11D 3/37**

(22) Anmeldetag: **07.06.94**

(30) Priorität: **07.06.93 DE 4318902**

(71) Anmelder: **JOH. A. BENCKISER GmbH
Benckiserplatz 1
D-67059 Ludwigshafen (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.12.94 Patentblatt 94/50

(72) Erfinder: **Wäschchenbach, Guido, Dr.
Lüderitzstrasse 35
D-68219 Mannheim (DE)**
Erfinder: **Müller, Manfred
Kreuzstrasse 10
D-67227 Frankenthal-Mörsch (DE)**
Erfinder: **Ahnsorge, Harald
Bad Aussee Strasse 17
D-67069 Ludwigshafen (DE)**
Erfinder: **Ussat, Wolfgang, Dr.
Untere Hart 71
D-67117 Limburgerhof (DE)**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(74) Vertreter: **Lederer, Franz, Dr. et al
Lederer, Keller & Riederer
Patentanwälte
Prinzregentenstrasse 16
D-80538 München (DE)**

(54) **Wasserlöslicher, wasserenthärtender Builder.**

(57) Die Erfindung betrifft einen wasserlöslichen, wasserenthärtenden Builder in Form einer Tablette bestehend aus

- A) 60-98 Gew.% einer Kombination aus
 - a) Citrat und/oder Citronensäure und
 - b) einem als Enthärter wirksamen Polymer

in einem Gewichtsverhältnis von a:b von 70:30 bis 50:50, vorzugsweise 65:35 bis 55:45,

B) 0,5-6 Gew.% Polyethylenglykol

C) 0-38 Gew.% weiterer Hilfsstoffe.

EP 0 628 627 A1

Gegenstand der Erfindung ist ein wasserlöslicher, vorwiegend organischer, wasserenthärtender Builder.

Die DE 36 14 779 offenbart ein granulares, phosphatfreies Wasserenthärtungsmittel zum Enthärten von Waschläugen als auch als Zusatz zu Waschmitteln, welches aus 50-60 Gew.% feinkristallinem Zeolith, 3-5 Gew.% Natriumsalz eines Polyacrylsäure-, Polymethacrylsäure- oder Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, 5 4-15 Gew.% Natriumcitrat, 4-12 Gew.% Natriumcarbonat und gegebenenfalls bis zu 2 Gew.% Natrium-Carboxymethylcellulose besteht.

In der DE 40 22 005 wird ein Feinwaschmittel offenbart, welches als einzigen Builder eine Kombination aus einem wasserlöslichen Citrat mit einem Polyacrylat oder einem Polymer aus Acrylsäure und Maleinsäure enthält.

10 Die DE 36 03 471 offenbart ein phosphorarmes, bzw. phosphorfreies Wasch- und/oder Reinigungsmittel, welches ein Tensid, einen anorganischen und/oder organischen Builder und mindestens ein kolloidales Schichtsilikat enthält, sowie zusätzlich mindestens ein wasserlösliches Kalzium- und/oder Magnesiumsalz und Polyacrylsäure.

Die DE 39 31 871 beschreibt ein granulares, phosphatfreies Wasserenthärtungsmittel enthaltend 50-70 15 Gew.% feinkristallinen Zeolith, 2-10 Gew.% eines Schichtsilikates, 5-15 Gew.% des Natriumsalzes einer (Co-)polymeren Carbonsäure und 1-10 Gew.% Natriumsulfat.

Die DE 39 43 019 offenbart ein granulares Waschmitteladditiv enthaltend 20-45 Gew.% eines Schichtsilikates, 15-50 Gew.% eines feinkristallinen, synthetischen Zeoliths, 0-15 Gew.% eines Sulfats, Carbonats oder Phosphats, 0-8 Gew.% des Natriumsalzes einer homopolymeren, bzw. copolymeren (Meth-)acrylsäure, 20 0-2 Gew.% an Celluloseether, 0-20 Gew.% an nichtionischen Tensiden aus der Klasse der Polyglykolether. Eine ähnliche sprühgetrocknete Zusammensetzung wird in der DE 40 09 618 offenbart.

Die FR-PS 1 599 547 offenbart eine Zusammensetzung zur Inhibierung der Kesselsteinbildung durch Erdalkalisalze in wässrigen Systemen, enthaltend eine Carbonsäure wie beispielsweise Zitronensäure und ein wasserlösliches organisches Polymer wie beispielsweise ein Acrylsäurepolymer oder -copolymer.

25 Die CH-PS 577 937 offenbart ein Mittel in Tablettenform zur Verhinderung von Kalkansatz, enthaltend entweder Zitronensäure und Zusätze von Acetylsalizylsäure und/oder Borsäure und/oder Nikotinsäure oder Nikotinsäure.

Es ist dem Fachmann bekannt und durch den zitierten Stand der Technik dokumentiert, daß Waschmitteladditive und insbesondere Wasserenthärter bislang in möglichst kleinteiliger, vorzugsweise Pulverform, 30 allenfalls in Granatform angeboten werden, da die Meinung bestand, daß nur dadurch die erforderliche schnelle Löslichkeit eines Wasserenthärters gewährleistet werden kann.

Die Anmelderin hat sich zur Aufgabe gesetzt, einen Wasserenthärter in leicht handhabbarer, gut dosierbarer Form zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß wird dies durch einen wasserlöslichen, wasserenthärtenden Builder in Form einer 35 Tablette erreicht, wobei die Tablette eine bestimmte Zusammensetzung aufweist, die einerseits eine gute Handhabbarkeit der Tablette, andererseits eine schnelle Auflösung der Tablette in der Waschlauge gewährleistet.

Der erfindungsgemäße wasserlösliche, wasserenthärtende Builder in Form einer Tablette besteht aus

A) 60-98 Gew.% einer Kombination aus
40 a) Citrat und/oder Citronensäure und
b) einem als Enthärter wirksamen Polymer
in einem Gewichtsverhältnis von a:b von 70:30 bis 50:50, vorzugsweise 65:35 bis 55:45,
B) 0,5-6 Gew.% Polyethylenglykol
C) 0-38 Gew.% weiterer Hilfsstoffe.

45 Die erfindungsgemäß in Kombination mit Citrat und/oder Citronensäure einzusetzenden, als Enthärter wirksamen Polymeren sind bekannte Substanzen. Hierfür eignen sich Maleinsäure/Acrysäure-Copolymerisate und vorzugsweise biologisch abbaubare Polymere, insbesondere solche auf Peptid-Basis. Solche Polymere auf Peptid-Basis sind beispielsweise die Cygnus-Produkte der Cygnus Corporation. Als Builder geeignete Serin-N-N-Diessigsäurederivate werden in der EP 287 885 beschrieben.

50 Als Builder geeignete Maleinsäure/Acrysäure-Copolymerisate sind unter verschiedenen Sokalan-Marken im Handel, beispielsweise ein Maleinsäure/Acrysäure-Copolymerisat, Natriumsalz, unter der Marke "Sokalan CP 5".

Ein wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Buildertabletten stellt das Polyethylenglykol dar, 55 welches in einer Menge von 0,5-6 Gew.%, vorzugsweise 1-3 Gew.%, anwesend sein sollte. Als geeignete Polyethylenglykole sind die Polyethylenglykole (1000-6000) zu nennen, insbesondere Polyethylenglykol (4000-6000). Diese Polyethylenglykole wirken als Tablettierungshilfsmittel. Daß Polyethylenglykol als Tablettierungshilfsmittel brauchbar ist, war bekannt. Jedoch ergab sich überraschenderweise, daß, während bei anderen Tablettierungshilfsmitteln Auflösungsschwierigkeiten sich ergaben, die genannten Polyethylengly-

kole für den erfindungsgemäßen Zweck vorzüglich geeignet sind.

Ein Polyethylenglykol mit niederm Ethoxylierungsgrad, beispielsweise Polyethylenglykol 200, eignet sich nicht als Tablettierungsmittel, wohl aber als Staubbindemittel und kann als solches in der erfindungsgemäßen Tablette ebenfalls in geringer Menge, beispielsweise in einer Menge von 0,5-5 Gew.%, anwesend sein.

Die erfindungsgemäße Tablette sollte ein Sprengmittel enthalten. Als solches eignet sich ein unlösliches Polyvinylpyrrolidon, welches in einer Menge von 1-20 Gew.%, vorzugsweise 7-12 Gew.%, vorliegen kann. Ein für diesen Zweck geeignetes Polyvinylpyrrolidon ist unter der Marke "Sokalan HP 50" im Handel.

Es wird jedoch besonders bevorzugt in der Builderkombination (A) Citronensäure und/oder teilneutralisiertes, sauer wirkendes Polymer einzusetzen und als weiteren Helfsstoff Carbonat und/oder Bicarbonat, beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und/oder Kaliumcarbonat, welches in Kombination mit der vorerwähnten sauren Komponente als Sprengmittel dient. Das Carbonat/Bicarbonat kann in Mengen von 5-30 Gew.% eingesetzt werden.

Vorzugsweise stellen die in der erfindungsgemäßen Kombination (A) genannten Builder die einzigen Builder in der Tablette dar. Zeolithe werden vorzugsweise nicht mitverwendet, obwohl gegebenenfalls die Tablette 5-20 Gew.% eines Schichtsilikates enthalten kann, was den Builder besonders geeignet macht für hartes Wasser mit hohen Anteilen Magnesiumhärte.

Als weitere Hilfsmittel zusätzlich zu den bereits genannten können beispielsweise Cellulosederivate, wie Methylhydroxyethylcellulose, oder Paraffinöl in geringen Mengen mitverwendet werden.

Eine bevorzugte Builder-Tablette gemäß vorliegender Erfindung enthält:

16-40 Gew.%, vorzugsweise 18-35 Gew.% Trinatriumcitrat,

14-21 Gew.%, vorzugsweise 17-19 Gew.% Citronensäure,

20-40 Gew.%, vorzugsweise 30-36 Gew.% Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymerisat, Na-Salz und/oder Polymer auf Peptidbasis,

2-5 Gew.% Polyethylenglykol (4000-6000)

15-30 Gew.% Carbonat/Bicarbonat

1-2 Gew.% Polyvinylpyrrolidon

Die erfindungsgemäße Buildertablette besitzt besondere Vorteile bei Anwendung mit bunten Textilien. Sie gewährleistet hierbei sehr gute Farberhaltung und vermeidet eine Farübertragung.

Außerdem wirkt sie einer Vergrauung bei weißen Textilien entgegen, verringert den Wäscheverschleiß und die Knitterbildung der Wäsche, erhält die natürliche Weichheit der Textilien durch deutliche Inkrustationsverminderung und verringert den Gewebeschrumpf insbesonders bei der Heißwäsche (60 - 95 °C) von Baumwolltextilien.

35

40

45

50

55

Beispiele 1 - 9:

55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---

Beispiele 1 - 9:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Trinatriumcitrat	35	35	39	36	35	35	35	33	37,5
Citronensäure	10	10	9	12	10	10	10	9	11,0
Maleinsäure/Acrylsäure Copolymerisat Sokalan CP 5 Pulver	35	35	30	30	35	20	30		
Sokalan CP 45								30	
Polymer auf Peptidbasis (Cygnus Pulver)						15	35		
Polyethylenglykol 4000	3	3			3	3	3	2	
Polyethylenglykol 6000			5	4					3
Natriumcarbonat	15		5	17		15	15		
Natriumhydrogencarbonat		15	10		11			15	18,5
Kaliumcarbonat					5				
Polyvinylpyrrolidon (Sokalan HP 50)	2	2	2	1		2	2	1	
Methylhydroxyethylcellulose (Tylose MH 20)						2			
Schichtsilikat (SKS 6)							10		

Beispiel 10:

Aus folgenden Bestandteilen wurde eine Builder-Tablette gepräßt:

5

Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymerisat, Granulat (Sokalan ® CP 45), pH 4	30 %
Trinatriumcitrat	19 %
Citronensäure	18 %
Natriumcarbonat	30 %
Paraffinöl	0,2 %
Polyethylenglykol (1500)	2,8%
	100,0 %

10

15

Patentansprüche

1. Wasserlöslicher, wasserenthärtender Builder in Form einer Tablette bestehend aus

- A) 60-98 Gew.% einer Kombination aus
 - a) Citrat und/oder Citronensäure und
 - b) einem als Enthärter wirksamen Polymer
- in einem Gewichtsverhältnis von a:b von 70:30 bis 50:50, vorzugsweise 65:35 bis 55:45,
- B) 0,5-6 Gew.% Polyethylenglykol
 - C) 0-38 Gew.% weiterer Hilfsstoffe.

20

2. Wasserenthärtender Builder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein biologisch abbaubares Polymer auf Peptid-Basis ist.

30

3. Wasserenthärtender Builder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Maleinsäure/Acrylsäure Copolymerisat ist.

4. Wasserenthärtender Builder nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er in der Kombination A Citronensäure und/oder teilneutralisiertes, sauer wirkendes Polymer enthält und als weiteren Hilfsstoff Carbonat und/oder Bicarbonat als Sprengmittel.

35

5. Wasserenthärtender Builder nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er 1-3 Gew.% Polyethylenglykol (1.000-6.000) enthält.

40

6. Wasserenthärtender Builder nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er als weiteren Hilfsstoff 0,5-5 Gew.% Polyethylenglykol (200) als Staubbindemittel enthält.

7. Wasserenthärtender Builder nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er als weiteren Hilfsstoff 1-20 Gew.% eines unlöslichen Polyvinylpyrrolidon als Sprengmittel enthält.

45

8. Wasserenthärtender Builder nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er als weiteren Hilfsstoff 5-20 Gew.% eines Schichtsilikats enthält.

9. Wasserenthärtender Builder nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er

- a1) 16-40 Gew.%, vorzugsweise 18-35 Gew.% Trinatriumcitrat,

50

- a2) 14-21 Gew.%, vorzugsweise 17-19 Gew.% Citronensäure,
- b) 20-40 Gew.%, vorzugsweise 30-36 Gew.% Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymerisat, Na-Salz und/oder Polymer auf Peptidbasis,
- 2-5 Gew.% Polyethylenglykol (4000-6000)
- 15-30 Gew.% Carbonat/Bicarbonat

55

1-2 Gew.% Polyvinylpyrrolidon

enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 8688

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 504 091 (VIKING INDUSTRIES LTD.) * Seite 5, Zeile 43 - Seite 6, Zeile 4 * * Seite 7, Zeile 6 - Zeile 10; Ansprüche 1,5-7,9 *	1,3-9 ---	C11D17/00 C11D3/20 C11D3/37
A	WO-A-91 17238 (DEPARTMENT OF THE NAVY US) * Ansprüche 1-5,12,14,15 *	1,3,5 ---	
A	EP-A-0 203 523 (HENKEL KGAA.) * Spalte 3, Zeile 18 - Spalte 4, Zeile 35; Ansprüche 1,2 *	1,3 -----	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.5)			
C11D			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	6. Oktober 1994		Serbetsoglou, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	